

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-208797

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04  
B32B 9/00  
B32B 27/30  
B32B 27/32  
B32B 27/34  
B32B 27/36  
C23C 14/08  
C23C 16/40  
// H01M 14/00

(21)Application number : 11-006504

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1999

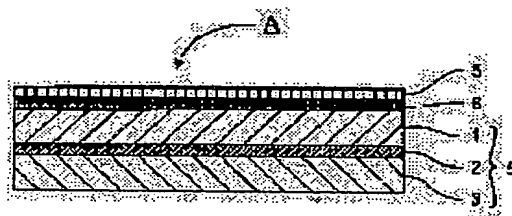
(72)Inventor : YAMADA YASUSHI  
SUZUURA YASUKI  
YAMAMOTO HIROSHI  
KONNO KATSUTOSHI

(54) SURFACE PROTECTING SHEET THEREFOR SOLAR BATTERY MODULE AND SOLAR BATTERY MODULE USING IT

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a damp-proof characteristic and suppress performance deterioration by providing a contamination preventing layer consisting of an applied film of a composed material containing photo-catalyst powder and/or an ultraviolet ray absorbing agent layer on one and/or both sides of a laminated body of a fluorine resin sheet and a vapor-deposited film of an inorganic oxide.

SOLUTION: A resin film 3 of a vapor-deposited film 2 of an inorganic oxide is laminated on one surface of a fluorine resin sheet 1. Further, a contamination preventing layer 5 and/or an ultraviolet ray absorbing agent layer 6 are/is provided on either or both sides of a laminated body 4 of the resin film 3 having the vapor-deposited film 2 of the inorganic oxide, and the contamination preventing layer 5 forms the outermost surface. As the fluorine resin film or sheet, one or more fluorine resins are used, and the fluorine resin is formed alone into a film through an extrusion process, etc. As the vapor-deposited film 2 of the inorganic oxide, a thin film vapor-deposited with a metal oxide can be used. The laminated body 4 is laminated via a laminating adhesive layer or laminated via a fused extrusion resin layer with a fused extrusion adhesive resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-208797

(P2000-208797A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>8</sup> (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	F 4 F 1 0 0
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 K 0 2 9
27/30		27/30	D 4 K 0 3 0
27/32		27/32	C 5 F 0 5 1
27/34		27/34	5 H 0 3 2
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-6504

(22) 出願日 平成11年1月13日 (1999.1.13)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 山田 泰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 鈴木 泰樹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100111659

弁理士 金山 聡

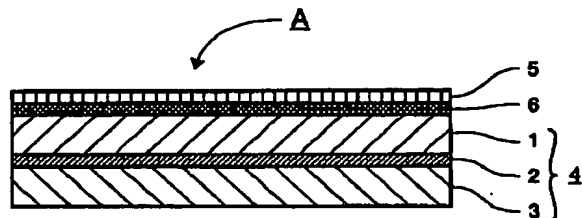
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池モジュール用表面保護シートおよびそれを使用した太陽電池モジュール

(57) 【要約】

【課題】 太陽電池モジュールを構成する表面保護シート層として、フッ素系樹脂シートを使用するも、水分、酸素等の侵入を防止する防湿性を著しく向上させ、更に、耐光性、耐熱性、耐水性等の諸堅牢性についても、その長期的な性能劣化を最小限に抑え、保護能力性に優れ、更に、防汚性等にも優れ、より低コストで安全な太陽電池モジュールを構成する表面保護シートを安定的に提供することである。

【解決手段】 フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとを積層し、更に、該フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとからなる積層体のいずれかの一方の面あるいは両面に、防汚層および/または紫外線吸収剤層を設けたことを特徴とする太陽電池モジュール用表面保護シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールに関するものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとを積層し、更に、該フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとからなる積層体のいずれかの一方の面あるいは両面に、防汚層および／または紫外線吸収剤層を設けたことを特徴とする太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項2】 フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとを積層し、更に、該フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとからなる積層体を構成するフッ素系樹脂シート面に、防汚層と紫外線吸収剤層を設け、該防汚層を最表面とすることを特徴とする太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項3】 フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとを積層し、更に、該フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとからなる積層体を構成するフッ素系樹脂シート面に、防汚層を設け、また、該積層体を構成する無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルム面に、紫外線吸収剤層を設け、該防汚層を最表面とすることを特徴とする太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項4】 フッ素系樹脂シートが、可視光透過率が90%以上である透明フッ素系樹脂シートからなることを特徴とする上記の請求項1～3に記載する太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項5】 フッ素系樹脂シートが、フッ化ビニル系樹脂、または、テトラフルオロエチレン-エチレンとのコポリマーからなる透明フッ素系樹脂シートであることを特徴とする上記の請求項1～4に記載する太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項6】 無機酸化物の蒸着薄膜が、物理気相成長法による無機酸化物の1層ないし2層以上の多層膜からなることを特徴とする上記の請求項1～5に記載する太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項7】 無機酸化物の蒸着薄膜が、化学気相成長法による無機酸化物の1層ないし2層以上の多層膜からなることを特徴とする上記の請求項1～5に記載する太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項8】 無機酸化物の蒸着薄膜が、物理気相成長法および化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜の2層以上の多層膜からなることを特徴とする上記の請求項1～5に記載する太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項9】 無機酸化物の蒸着薄膜が、化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜を設け、次に、該無機酸化物の蒸着薄膜の上に、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜を設けた2層以上の多層膜からなることを特徴とする上記の請求項8に記載する太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項10】 樹脂フィルムが、二軸延伸ポリエステル系樹脂フィルム、二軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム、または、二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムからなることを特徴とする上記の請求項1～9に記載する太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項11】 防汚層が、酸化チタンを主成分とする光触媒粉末、またはゾルに含まれる微粒子からなる組成物による塗布膜からなることを特徴とする上記の請求項1～10に記載する太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項12】 紫外線吸収剤層が、紫外線吸収剤を含む組成物による塗布膜からなることを特徴とする上記の請求項1～10に記載する太陽電池モジュール用表面保護シート。

【請求項13】 フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとを積層し、更に、該フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとからなる積層体のいずれかの一方の面または両面に、防汚層および／または紫外線吸収剤層を設けた太陽電池モジュール用表面保護シートの片面に、充填剤層、光起電力素子としての太陽電池素子、充填剤層、および、裏面保護シート層を順次に積層し、これらを真空吸引して加熱圧着ラミネーション法等により一体成形体としたことを特徴とする太陽電池モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池モジュール用表面保護シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールに関し、更に詳しくは、耐光性、耐熱性、耐水性、防湿性、防汚性等に優れ、極めて保護能力が高い太陽電池モジュール用表面保護シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境問題に対する意識の高まりから、クリーンなエネルギー源としての太陽電池が注目され、現在、種々の形態からなる太陽電池モジュールが開発され、提案されている。而して、上記の太陽電池モジュールとしては、通常、表面保護シート層、充填剤層、光起電力素子としての太陽電池素子、充填剤層、および、裏面保護シート層等の順に積層し、真空吸引して加熱圧着するラミネーション法等を利用して製造されている。そして、上記の太陽電池モジュールを構成する表面保護シート層としては、現在、ガラス板等が、最も一般的に使用され、その他、近年、フッ素系樹脂シート等の樹脂シートも、注目され、その開発が、急速に進められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、太陽電池は、太陽光を吸収して光起電力することから、一般に、太陽電池モジュールを構成する表面保護シート層として

は、入射する太陽光を全て透過する性質を有すると共に耐光性、耐熱性、耐水性等の諸堅牢性に優れ、かつ、水分、酸素等の侵入を防止する防湿性に優れ、更に、表面硬度が高く、かつ、表面の汚れ、ゴミ等の蓄積を防止し、その保護能力性が高いこと、その他等の条件が挙げられるものである。しかしながら、太陽電池モジュールを構成する表面保護シート層として、現在、最も一般的に使用されているガラス板等は、太陽光の透過性に優れ、かつ、耐光性、耐熱性、耐水性等の諸堅牢性に優れ、また、防湿性にも優れ、更に、表面硬度が硬く、また、防汚性等にも優れ、その保護能力性が高い等の利点を有するが、可塑性、耐衝撃性、軽量化等に欠け、更に、その加工性、施工性等に劣り、かつ、低コスト化等に欠けるという問題点がある。また、上記の太陽電池モジュールを構成する表面保護シート層として、フッ素系樹脂等の樹脂シートを使用する場合には、ガラス板等と比較して、可塑性、耐衝撃性、軽量化、低コスト化等に富むものではあるが、耐光性、耐熱性、耐水性等の諸堅牢性に劣り、特に、防湿性等に欠けるという問題点がある。更に、上記のフッ素系樹脂シートを使用する場合には、その表面にゴミ等が蓄積し、防汚性等に欠けるという問題点もある。そこで本発明は、太陽電池モジュールを構成する表面保護シート層として、フッ素系樹脂シートを使用するも、水分、酸素等の侵入を防止する防湿性を著しく向上させ、更に、耐光性、耐熱性、耐水性等の諸堅牢性についても、その長期的な性能劣化を最小限に抑え、保護能力性に優れ、更に、防汚性等にも優れ、より低コストで安全な太陽電池モジュールを構成する表面保護シートを安定的に提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような太陽電池モジュールを構成する表面保護シート層についての問題点を解決すべく種々研究の結果、太陽電池モジュールを構成する表面保護シート層として使用されているガラス板の特性、光触媒粉末、紫外線吸収剤等に注目し、まず、フッ素系樹脂シートを基材シートとして使用し、他方、その片面に、酸化珪素、あるいは、酸化アルミニウム等の透明な、ガラス質からなる無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムを使用し、而して、上記のフッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとを積層し、更に、該フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとからなる積層体のいずれかの一方の面および/または両面に、光触媒粉末を含む組成物による塗布膜からなる防汚層および/または紫外線吸収剤を含む組成物による塗布膜からなる紫外線吸収剤層を設けて太陽電池モジュール用表面保護シートを製造し、これを表面保護シート層とし、その防汚層を最表面とし、その他方の面に、充填剤層、光起電力素子としての太陽電池素子、充填剤層、および、裏面保護シート層等を順次に積層し、次いで、これ

らを一体的に真空吸引して加熱圧着するラミネーション法等を利用して太陽電池モジュールを製造したところ、水分、酸素等の侵入を防止する防湿性を著しく向上させ、更に、耐光性、耐熱性、耐水性等の諸堅牢性についても、その長期的な性能劣化を最小限に抑え、保護能力性に優れ、また、ゴミ等が蓄積してその表面を汚染する汚染性等を防止し、より低コストで安全な太陽電池モジュール用表面保護シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールを製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとを積層し、更に、該フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとからなる積層体のいずれかの一方の面あるいは両面に、防汚層および/または紫外線吸収剤層を設けたことを特徴とする太陽電池モジュール用表面保護シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールに関するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】上記の本発明について以下に図面等を用いて更に詳しく説明する。なお、本発明において、シートとは、フィルムあるいはシートのいずれの場合も意味するものであり、また、本発明において、フィルムとは、フィルムあるいはシートのいずれの場合も意味するものである。本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールについてその層構成を図面等を用いて更に具体的に説明すると、図1、図2、図3および図4は、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートの層構成についてその二三例を例示する概略的断面図であり、図5は、図1に示す本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートを使用して製造した太陽電池モジュールの層構成についてその一例を例示する概略的断面図である。

【0007】まず、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートAは、図1に示すように、フッ素系樹脂シート1と、その片面に、無機酸化物の蒸着薄膜2を有する樹脂フィルム3とを積層し、更に、該フッ素系樹脂シート1と無機酸化物の蒸着薄膜2を有する樹脂フィルム3とからなる積層体4のいずれかの一方の面または両面に、防汚層5および/または紫外線吸収剤層6を設け、かつ、該防汚層5が最表面を形成する構成からなることを基本構造とするものである。本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートについて、具体例を例示すると、図2に示すように、フッ素系樹脂シート1と、その片面に、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜2aの1層、または、その2層以上の多層膜(図示せず)を有する樹脂フィルム3とを積層し、更に、該フッ素系樹脂シート1と無機酸化物の蒸着薄膜2aを有する樹脂フィルム3とからなる積層体4を構成するフッ

素系樹脂シート1面に、防汚層5と紫外線吸収剤層6とを設け、該防汚層5を最表面とすることを特徴とする太陽電池モジュール用表面保護シートA<sub>1</sub>を挙げることができる。更に、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートについて、別の具体例を例示すると、図3に示すように、フッ素系樹脂シート1と、その片面に、化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜2bの1層、または、その2層以上の多層膜（図示せず）を有する樹脂フィルム3とを積層し、更に、該フッ素系樹脂シート1と無機酸化物の蒸着薄膜2bを有する樹脂フィルム3とからなる積層体4を構成するフッ素系樹脂シート1面に、防汚層5を設け、また、該積層体4を構成する無機酸化物の蒸着薄膜2bを有する樹脂フィルム3面に、紫外線吸収剤層6を設け、該防汚層5を最表面とすることを特徴とする太陽電池モジュール用表面保護シートA<sub>2</sub>を挙げることができる。また、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートについて、更に別の具体例を例示すると、図4に示すように、フッ素系樹脂シート1と、その片面に、化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜2bを設け、次に、該無機酸化物の蒸着薄膜2bの上に、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜2aを設けて該無機酸化物の蒸着薄膜2a、2bとからなる2層以上の多層膜7を有する樹脂フィルム3とを積層し、更に、該フッ素系樹脂シート1と無機酸化物の蒸着薄膜2a、2bとからなる2層以上の多層膜7を有する樹脂フィルム3とからなる積層体4を構成するフッ素系樹脂シート1面に、防汚層5を設け、また、該積層体4を構成する無機酸化物の蒸着薄膜2a、2bとからなる2層以上の多層膜7を有する樹脂フィルム3面に、紫外線吸収剤層6を設け、該防汚層5を最表面とすることを特徴とする太陽電池モジュール用表面保護シートA<sub>3</sub>を挙げることができる。上記の例示は、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートについてその二三例を例示するものであり、本発明はこれにより限定されるものではないことは言うまでもないことである。例えば、図示しないが、上記において、フッ素系樹脂シート1と無機酸化物の蒸着薄膜2を有する樹脂フィルム3との両者を積層するに際しては、フッ素系樹脂シート1の面と無機酸化物の蒸着薄膜2の面、あるいは、フッ素系樹脂シート1の面と樹脂フィルム3の面とのいずれの面を対向させて積層してもよい。また、上記において、紫外線吸収剤層は、フッ素系樹脂シート1側、あるいは、樹脂フィルム3側等のいずれの位置に設けてもよい。

【0008】次に、本発明において、上記の本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートを使用して製造した太陽電池モジュールについてその一例を例示すると、上記の図1に示す本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートAを使用した例で説明すると、図5に示すように、上記の図1に示す本発明にかかる太陽電

池モジュール用表面保護シートAに、その防汚層5を最表面とし、その他方の面に、順次に、充填剤層11、光起電力素子としての太陽電池素子12、充填剤層13、および、裏面保護シート層14等を積層し、次いで、これらを一体として、真空吸引しながら加熱圧着するラミネーション法等の通常の成形法を利用し、上記の各層を一体成形体として成形して、本発明にかかる太陽電池モジュールTを製造することができる。なお、図中、1、2、3、4、6等は、前述と同じ意味である。上記の例示は、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートを使用して製造した太陽電池モジュールについてその一例を例示するものであり、本発明はこれにより限定されるものではない。例えば、図示しないが、上記の太陽電池モジュールにおいては、太陽光の吸収性、補強、その他等の目的の基に、更に、他の基材を任意に加えて積層することができるものである。

【0009】次に、本発明において、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールを構成する材料、製造法等について更に詳しく説明すると、まず、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シート、太陽電池モジュール等を構成するフッ素系樹脂シートとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンとペルフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体からなるペルフルオロアルコキシ樹脂（PFA）、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンコポリマー（FEP）、テトラフルオロエチレンとペルフルオロアルキルビニルエーテルとヘキサフルオロプロピレンコポリマー（EPE）、テトラフルオロエチレンとエチレンまたはプロピレンとのコポリマー（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂（PCTFE）、エチレンとクロロトリフルオロエチレンとのコポリマー（ECTFE）、フッ化ビニリデン系樹脂（PVDF）、または、フッ化ビニル系樹脂（PVF）等のフッ素系樹脂からなる透明なフッ素系樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。なお、本発明において、フッ素系樹脂シートのシートとは、フィルム状物あるいはシート状物等のいずれのものでもよいものである。また、本発明においては、上記のフッ素系樹脂シートの中でも、特に、フッ化ビニル系樹脂（PVF）、または、テトラフルオロエチレンとエチレンまたはプロピレンとのコポリマー（ETFE）からなるフッ素系樹脂シートが、透明性を有し、太陽光の透過性等の観点から好ましいものである。而して、本発明において、上記のようなフッ素系樹脂シートを使用することにより、該フッ素系樹脂シートが有する優れた特性、特に、機械的特性、化学的特性、光学的特性等、更には、耐光性、耐熱性、耐水性、その他等の超耐候性、耐汚染性、耐薬品性等の諸特性を利用し、太陽電池を構成する表面保護シートとするものであり、これにより、従来のガラス板等と

同等の光学特性、耐久性等を有し、また、そのフレキシブル性や機械的特性等からガラス板等よりも軽く、かつ、加工性等に優れ、そのハンドリングし易い等の利点を有するものである。

【0010】ところで、本発明において、上記のフッ素系樹脂のフィルムないしシートとしては、例えば、上記のフッ素系樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、押し出し法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法、その他等の製膜化法を用いて、上記のフッ素系樹脂を単独で製膜化する方法、あるいは、2種以上のフッ素系樹脂を使用して多層共押し出し製膜化する方法、更には、2種以上のフッ素系樹脂を使用し、製膜化する前に混合して製膜化する方法等により、フッ素系樹脂のフィルムないしシートを製造し、更に、要すれば、例えば、テンター方式、あるいは、チューブ方式等を利用して1軸ないし2軸方向に延伸してなるフッ素系樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。本発明において、フッ素系樹脂シートの膜厚としては、12~200 $\mu$ m位、より好ましくは、25~150 $\mu$ m位が望ましい。また、本発明において、フッ素系樹脂シートとしては、可視光透過率が、90%以上、好ましくは、93%以上であって、入射する太陽光を全て透過する性質を有することが望ましいものである。なお、上記において、フッ素系樹脂の製膜化に際して、例えば、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、その他等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができる。その添加量としては、太陽光の透過に影響しない程度の極く微量から数十%まで、その目的に応じて、任意に添加することができる。また、上記において、一般的な添加剤としては、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、強化剤、補強剤、帯電防止剤、難燃剤、耐炎剤、発泡剤、防カビ剤、顔料、その他等を使用することができ、更には、改質用樹脂等も使用することができる。本発明においては、上記の添加剤の中でも、紫外線吸収剤および/または酸化防止剤を練り込み加工してなるフッ素系樹脂シートを使用することが好ましいものである。

【0011】また、本発明において、フッ素系樹脂シートの表面は、必要に応じて、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガス若しくは窒素ガス等を用いて低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する酸化処理、その他等の前処理を任意に施すことができる。上記の表面前処理は、フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとの密着性を改善するため、その他として実施するものであるが、上記の密着性を改善する方法として、その他、例えば、フッ素系樹脂シートの表面に、予め、プライマーコート剤層、アンダーコート剤層、あるいは、蒸着アンカーコー

ト剤層等を任意に形成することもできる。上記の前処理のコート剤層としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、その他等をビヒクルの主成分とする樹脂組成物を使用することができる。また、上記において、コート剤層の形成法としては、例えば、溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等のコート剤を使用し、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、その他等のコート法を用いてコートすることができ、そのコート時期としては、フッ素系樹脂シートの製膜後、あるいは、2軸延伸処理後の後工程として、あるいは、製膜、あるいは、2軸延伸処理のインライン処理等で実施することができる。

【0012】次に、本発明において、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シート、太陽電池モジュール等を構成する無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムについて説明すると、まず、無機酸化物の蒸着薄膜としては、例えば、物理気相成長法、または、化学気相成長法、あるいは、その両者を併用して、無機酸化物の蒸着薄膜の1層あるいは2層以上からなる多層膜を形成して、製造することができるものである。上記の物理気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜について更に詳しく説明すると、かかる物理気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法（Physical Vapor Deposition法、PVD法）を用いて無機酸化物の蒸着薄膜を形成することができる。本発明において、具体的には、金属の酸化物を原料とし、これを加熱して樹脂フィルムの上に蒸着する真空蒸着法、または、原料として金属または金属の酸化物を使用し、酸素を導入して酸化させて樹脂フィルムの上に蒸着する酸化反応蒸着法、更に酸化反応をプラズマで助成するプラズマ助成式の酸化反応蒸着法等を用いて蒸着膜を形成することができる。本発明において、物理気相成長法による無機酸化物の薄膜を形成する方法について、その具体例を挙げると、図6は、巻き取り式真空蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。図6に示すように、巻き取り式真空蒸着装置21の真空チャンバー22の中で、巻き出しロール23から繰り出す樹脂フィルム3は、ガイドロール24、25を介して、冷却したコーティングドラム26に案内される。而して、上記の冷却したコーティングドラム26上に案内された樹脂フィルム3の上に、るつぼ27で熱せられた蒸着源28、例えば、金属アルミニウム、あるいは、酸化アルミニウム等を蒸発させ、更に、必要ならば、酸素ガス吹出口29より酸素ガス等を噴出し、これら供給しながら、マスク30、30を介して、例えば、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着薄膜を成膜化し、次いで、上記において、例えば、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成した樹脂フィルム3を、ガイドロール25'、24'を介して送り出し、巻

き取りロール31に巻き取ることによって、本発明にかかる物理気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜を形成することができる。

【0013】上記において、無機酸化物の蒸着薄膜としては、基本的に金属の酸化物を蒸着した薄膜であれば使用可能であり、例えば、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、スズ(Sn)、ナトリウム(Na)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)等の金属の酸化物の蒸着薄膜を使用することができる。而して、好ましいものとしては、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)等の金属の酸化物の蒸着薄膜を挙げることができる。而して、上記の金属の酸化物の蒸着薄膜は、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物等のように金属酸化物と呼ぶことができ、その表記は、例えば、 $SiO_x$ 、 $AlO_x$ 、 $MgO_x$ 等のように $MO_x$ （ただし、式中、Mは、金属元素を表し、Xの値は、金属元素によってそれぞれ範囲がことなる。）で表される。また、上記のXの値の範囲としては、ケイ素(Si)は、0~2、アルミニウム(Al)は、0~1.5、マグネシウム(Mg)は、0~1、カルシウム(Ca)は、0~1、カリウム(K)は、0~0.5、スズ(Sn)は、0~2、ナトリウム(Na)は、0~0.5、ホウ素(B)は、0~1、5、チタン(Ti)は、0~2、鉛(Pb)は、0~1、ジルコニウム(Zr)は0~2、イットリウム(Y)は、0~1.5の範囲の値をとることができる。上記において、X=0の場合、完全な金属であり、透明ではなく全く使用することができない、また、Xの範囲の上限は、完全に酸化した値である。本発明において、一般的に、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)以外は、使用される例に乏しく、ケイ素(Si)は、1.0~2.0、アルミニウム(Al)は、0.5~1.5の範囲の値のものを使用することができる。本発明において、上記のような無機酸化物の薄膜の膜厚としては、使用する金属、または金属の酸化物の種類等によって異なるが、例えば、50~2000Å位、好ましくは、100~1000Å位の範囲内で任意に選択して形成することが望ましい。また、本発明においては、無機酸化物の蒸着薄膜としては、無機酸化物の蒸着薄膜の1層だけではなく、2層あるいはそれ以上を積層した積層体の状態でもよく、また、使用する金属、または金属の酸化物としては、1種または2種以上の混合物で使用し、異種の材質で混合した無機酸化物の薄膜を構成することもできる。

【0014】次にまた、本発明において、上記の化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜について更に説明すると、かかる化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜としては、例えば、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法

(Chemical Vapor Deposition法、CVD法)等を用いて無機酸化物の蒸着薄膜を形成することができる。本発明においては、具体的には、樹脂フィルム的一方の面に、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスを原料とし、キャリアーガスとして、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスを使用し、更に、酸素供給ガスとして、酸素ガス等を使用し、低温プラズマ発生装置等を利用する低温プラズマ化学気相成長法(CVD法)を用いて酸化珪素等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成することができる。上記において、低温プラズマ発生装置としては、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマ等の発生装置を使用することができ、而して、本発明においては、高活性の安定したプラズマを得るためには、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが望ましい。

【0015】具体的に、上記の低温プラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜の形成法についてその一例を例示して説明すると、図7は、上記のプラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜の形成法についてその概要を示す低温プラズマ化学気相成長装置の概略的構成図である。上記の図7に示すように、本発明においては、プラズマ化学気相成長装置41の真空チャンバー42内に配置された巻き出しロール43から樹脂フィルム3を繰り出し、更に、該樹脂フィルム3を、補助ロール44を介して所定の速度で冷却・電極ドラム45周面上に搬送する。而して、本発明においては、ガス供給装置46、47および、原料揮発供給装置48等から酸素ガス、不活性ガス、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガス、その他等を供給し、それらからなる蒸着用混合ガス組成物を調整しながら原料供給ノズル49を通して真空チャンバー42内に該蒸着用混合ガス組成物を導入し、そして、上記の冷却・電極ドラム45周面上に搬送された樹脂フィルム3の上に、グロー放電プラズマ50によってプラズマを発生させ、これを照射して、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成し、製膜化する。本発明においては、その際に、冷却・電極ドラム45は、チャンバー外に配置されている電源51から所定の電力が印加されており、また、冷却・電極ドラム45の近傍には、マグネット52を配置してプラズマの発生が促進されており、次いで、上記で酸化珪素等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成した樹脂フィルム3は、補助ロール53を介して巻き取りロール54に巻き取って、本発明にかかるプラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜を製造することができるものである。なお、図中、55は、真空ポンプを表す。上記の例示は、その一例を例示するものであり、これによって本発明は限定されるものではないことは言うまでもないことである。図示しないが、本発明においては、無機酸化物の蒸着薄膜としては、無機酸化物の蒸着薄膜の1層だけではなく、2層あるいはそれ以上を積層した積層体の状態でもよ

く、また、使用する材料も1種または2種以上の混合物で使用し、また、異種の材質で混合した無機酸化物の蒸着薄膜を構成することもできる。

【0016】上記において、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成する有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスとしては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、その他等を使用することができる。本発明において、上記のような有機珪素化合物の中でも、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された蒸着膜の特性等から、特に、好ましい原料である。また、上記において、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス等を使用することができる。

【0017】本発明において、上記で形成される酸化珪素の蒸着薄膜は、有機珪素化合物等のモノマーガスと酸素ガス等とが化学反応し、その反応生成物が樹脂フィルムの上に密着し、緻密な、柔軟性等に富む薄膜を形成することができ、通常、一般式 $SiO_x$ （ただし、 $x$ は、0~2の数を表す）で表される酸化珪素を主体とする連続状の蒸着薄膜である。而して、上記の酸化珪素の蒸着薄膜としては、透明性、バリア性等の点から、一般式 $SiO_x$ （ただし、 $x$ は、1.3~1.9の数を表す。）で表される酸化珪素の蒸着膜を主体とする薄膜であることが好ましいものである。上記において、 $x$ の値は、モノマーガスと酸素ガスのモル比、プラズマのエネルギー等により変化するが、一般的に、 $x$ の値が小さくなればガス透過度は小さくなるが、膜自身が黄色性を帯び、透明性が悪くなる。また、上記の酸化珪素の蒸着薄膜は、珪素（Si）と酸素（O）を必須構成元素として有し、更に、炭素（C）と水素（H）のいずれが一方、または、その両者の元素を微量構成元素として含有する酸化珪素の蒸着膜からなり、かつ、その膜厚が、50Å~2000Åの範囲であり、更に、上記の必須構成元素と微量構成元素の構成比率が、膜厚方向において連続的に変化しているものである。更に、上記の酸化珪素の蒸着薄膜は、炭素からなる化合物を含有する場合には、その膜厚の深さ方向において炭素の含有量が減少していることを特徴とするものである。而して、本発明において、上記の酸化珪素の蒸着薄膜について、例えば、X線光電子分光装置（X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS）、二次イオン

質量分析装置（Secondary Ion Mass Spectroscopy、SIMS）等の表面分析装置を用い、深さ方向にイオンエッチングする等して分析する方法を利用して、酸化珪素の蒸着薄膜の元素分析を行うことより、上記のような物性を確認することができるものである。また、本発明において、上記の酸化珪素の蒸着薄膜の膜厚としては、膜厚50Å~2000Å位であることが望ましく、具体的には、その膜厚としては、より好ましくは、100~1000Å位が望ましく、而して、上記において、1000Å、更には、2000Åより厚くなると、その膜にクラック等が発生し易くなるので好ましくなく、また、100Å、更には、50Å未満であると、バリア性の効果を奏することが困難になることから好ましくないものである。上記において、その膜厚は、例えば、株式会社理学製の蛍光X線分析装置（機種名、RIX2000型）を用いて、ファンダメンタルパラメーター法で測定することができる。また、上記において、上記の酸化珪素の蒸着薄膜の膜厚を変更する手段としては、蒸着膜の体積速度を大きくすること、すなわち、モノマーガスと酸素ガス量を多くする方法や蒸着する速度を遅くする方法等によって行うことができる。

【0018】ところで、本発明において、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シート、太陽電池モジュール等を構成する無機酸化物の蒸着薄膜として、例えば、物理気相成長法と化学気相成長法の両者を併用して無機酸化物の蒸着薄膜の2層以上からなる多層膜を形成する場合には、まず、樹脂フィルムの上に、化学気相成長法により、緻密で、柔軟性に富み、比較的クラックの発生を防止し得る無機酸化物の蒸着薄膜を設け、次いで、該無機酸化物の蒸着薄膜の上に、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜を設けて、2層以上の多層膜からなる無機酸化物の蒸着薄膜を構成することが望ましいものである。なお、本発明においては、上記の無機酸化物の蒸着薄膜面は、例えば、他の基材との密着性、親和性等を向上させるために、プラズマ放電処理、あるいは、コロナ放電処理等を行い、プラズマ処理面、あるいは、コロナ処理面等を形成することもできる。

【0019】次に、本発明において、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シート、太陽電池モジュール等を構成する無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムにおいて、その樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化部等のポリビニルアルコール系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、フッ素系樹

脂、その他等の各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。而して、本発明において、上記の樹脂のフィルムないしシートとしては、例えば、上記の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、インフレーション法、Tダイ法、その他等の製膜化法を用いて、上記の樹脂を単独で製膜化する方法、あるいは、2種以上の異なる樹脂を使用して多層共押し出し製膜化する方法、更には、2種以上の樹脂を使用し、製膜化する前に混合して製膜化する方法等により、樹脂のフィルムないしシートを製造し、更に、例えば、テンター方式、あるいは、チューブラー方式等を利用して1軸ないし2軸方向に延伸してなる樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。本発明において、樹脂フィルムの膜厚としては、5~200 $\mu\text{m}$ 位、より好ましくは、10~50 $\mu\text{m}$ 位が望ましい。なお、上記において、樹脂の製膜化に際して、例えば、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、その他等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができ、その添加量としては、太陽光の透過に影響しない極微量から数十%まで、その目的に応じて、任意に添加することができる。また、上記において、一般的な添加剤としては、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填剤、強化剤、補強剤、帯電防止剤、難燃剤、耐炎剤、発泡剤、防カビ剤、顔料、その他等を使用することができ、更には、改質用樹脂等も使用することができる。

【0020】また、本発明において、樹脂フィルムは、必要に応じて、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガス若しくは窒素ガス等を用いて低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する酸化処理、その他等の前処理を任意に施すことができる。上記の表面前処理は、無機酸化物の蒸着薄膜を形成する前に別工程で実施してもよく、また、例えば、低温プラズマ処理やグロー放電処理等による表面処理の場合は、上記の無機酸化物の蒸着薄膜を形成する前処理としてインライン処理により前処理で行うことができ、このような場合は、その製造コストを低減することができるという利点がある。上記の表面前処理は、樹脂フィルムと無機酸化物の蒸着薄膜との密着性を改善するための方法として実施するものであるが、上記の密着性を改善する方法として、その他、例えば、基材フィルムの表面に、予め、プライマーコート剤層、アンダーコート剤層、あるいは、蒸着アンカーコート剤層等を任意に形成することもできる。上記の前処理のコート剤層としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、その他等をビヒクルの主成分とする樹脂組成物を使用することができる。また、上記において、コート剤層の形成法としては、例えば、溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等のコート剤を使用し、ロールコート法、グラビ

アロールコート法、キスコート法、その他等のコート法を用いてコートすることができ、そのコート時期としては、基材フィルムの2軸延伸処理後の後工程として、あるいは、2軸延伸処理のインライン処理等で実施することができる。なお、本発明において、基材フィルムとしては、具体的には、2軸延伸ポリプロピレンフィルム等の2軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム等の2軸延伸ポリエステル系樹脂フィルム、または、2軸延伸ナイロンフィルム等の2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムを使用することが望ましいものである。

【0021】次に、本発明において、フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとを積層し、その両者からなる積層体を製造する方法について説明すると、かかる積層体の積層法としては、例えば、ラミネート用接着剤によるラミネート用接着剤層を介して積層するドライラミネーション法、あるいは、溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層を介して積層する押し出しラミネーション法等で行うことができる。上記において、ラミネート用接着剤としては、例えば、1液、あるいは、2液型の硬化ないし非硬化タイプのビニル系、(メタ)アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系、ゴム系、その他等の溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等のラミネート用接着剤を使用することができる。而して、上記のラミネート用接着剤のコーティング法としては、例えば、ダイレクトグラビアロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、リバースロールコート法、フォンテン法、トランスファーロールコート法、その他等の方法で塗布することができ、そのコーティング量としては、0.1~10 $\text{g}/\text{m}^2$ (乾燥状態)位、より好ましくは、1~5 $\text{g}/\text{m}^2$ (乾燥状態)位が望ましい。なお、本発明においては、上記のラミネート用接着剤には、例えば、シランカップリング剤等の接着促進剤を任意に添加することができる。次にまた、上記において、溶融押し出し接着性樹脂としては、低~高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、サーリン樹脂、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、ポリエチレンあるいはポリプロピレンをアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリプロピレン、その他等を使用することができ、特に、線状低密度ポリエチレン、酸変性ポリエチレンを使用することが好ましいものである。上記の溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層の膜厚としては、5~100 $\mu\text{m}$ 位、より好ましくは、10~50 $\mu\text{m}$ 位が望ましい。なお、本発明において、上記の積層を行う際に、より強固な接着強度を得る必要がある場合には、必要ならば、例えば、アンカーコート剤等の接着改良剤等をコートするこ

ともできる。上記のアンカーコート剤としては、具体的には、例えば、アルキルチタネート等の有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤、その他等の水性あるいは油性等の各種のアンカーコート剤を使用することができる。而して、本発明においては、上記のアンカーコート剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレイコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥して、アンカーコート剤層を形成することができる。上記において、アンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位が望ましい。

【0022】次に、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シート、太陽電池モジュール等を構成する防汚層について説明すると、かかる防汚層は、表面保護シートの最表面に形成するものである。すなわち、本発明においては、太陽電池モジュール用表面保護シートを構成するフッ素系樹脂シートの他方の片面（最表面）に、ゴミ等の蓄積を防止する防汚層を形成するものである。而して、上記の防汚層としては、光触媒粉末または光触媒ゾルを含む組成物による塗布膜から構成されるものである。上記において、光触媒粉末または光触媒ゾルを含む組成物による塗布膜としては、例えば、光触媒粉末または光触媒ゾルの1種ないし2種以上に、ビヒクルとしての結合剤の1種ないし2種以上を添加し、更に、必要ならば、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、強化剤、補強剤、帯電防止剤、難燃剤、耐炎剤、発泡剤、防カビ剤、顔料、その他等の添加剤の1種ないし2種以上を太陽光の透過に影響しない範囲内で任意に添加し、更に、溶剤、希釈剤等で十分に混練して、例えば、溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等の組成物を調整し、次いで、該組成物を、例えば、フローティングナイフコート法、ナイフオーバーロールコート法、インバーティッドナイフコート法、スクイズロールコート法、リバースロールコート法、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスロールコート法、エアブレードコート法、エクストルージョンコート法、カーテンフローコート法、その他等のコーティング法、あるいは、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、転写印刷、その他等の印刷法を用いて、塗布ないし印刷することにより塗布膜を形成することができる。上記において、塗布膜の膜厚としては、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  位（乾燥状態）、より好ましくは、 $0.5 \sim 1 \text{ g/m}^2$  位が望ましい。

【0023】上記において、光触媒粉末または光触媒ゾルとしては、太陽光等の光の作用により、例えば、樹脂が、酸化等により劣化、破壊、あるいは、分解し、または、低分子化し、防汚層の表面に付着した塵埃等を、その粘着性を破壊し、風雨等で洗浄、除去し、その表面を

清掃に保持することを容易にする作用を有する化学物質を使用することができる。具体的には、例えば、光触媒粉末または光触媒ゾルとしては、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{NbO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 等、あるいは、これらにPt、Rh、 $\text{RuO}_2$ 、Nb、Cu、Sn、Ni、Fe等の金属および/またはこれらの金属酸化物とを混合した組成物を使用することができる。上記の組成物において、光触媒粉末または光触媒ゾルの含有量としては、その粒子形状、密度等によって異なるが、約 $0.1 \sim 30$ 重量%位が好ましい。また、上記において、防汚層としては、酸化チタンを主成分とする光触媒粉末、若しくはゾルに含まれる微粒子からなる組成物による塗布膜からなるものが望ましいものである。

【0024】また、上記において、ビヒクルとしての結合剤としては、製膜性を有し、更に、耐光性、耐熱性、耐水性等の諸堅牢性に優れ、また、塗布膜の硬度を増し、耐擦傷性、耐磨耗性等に優れ、特に、光触媒粉末または光触媒ゾルの光活性に影響を受けない結合剤を使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アミノプラスト系樹脂、シリコン系樹脂、ニトロセルロース、無機系ポリマー、その他等の公知の樹脂、あるいは、その変性樹脂、その他等の1種ないし2種以上を使用することができる。而して、本発明においては、光触媒粉末または光触媒ゾルの影響を受けない結合剤としては、上記のような結合剤の中でも、特に、低融点ガラス、アルカリ金属シリケート、ホスフェート、または、コロイダルシリカ、その他等の無機系ポリマーの1種ないしそれ以上を使用することが好ましいものである。

【0025】ところで、本発明においては、上記の防汚層を構成する塗布膜中の光触媒粉末または光触媒ゾルの光活性が、該防汚層の下層に位置する、例えば、フッ素

系樹脂シート等に影響を与え、その劣化、分解、あるいは、破壊等を起こさないように、その相互の接触を遮断する無機質膜等からなる光触媒粉末または光触媒ゾルの活性を遮断する活性遮断層を設けることができる。上記の活性遮断層は、通常、防汚層の下層に設けるものである。上記の活性遮断層を構成する無機質膜としては、例えば、前述の透明性を有する酸化珪素、あるいは、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜等を使用することができる。上記の無機酸化物の蒸着膜の形成は、前述と同様にして製膜化して、活性遮断層を形成することができ、その膜厚としては、100～3000Å位、より好ましくは、100～1500Å位が望ましい。

【0026】また、本発明においては、上記の防汚層の密着性を強固にするために、該防汚層を構成する光触媒粉末または光触媒ゾルを含む組成物による塗布膜を設けるに際し、必要ならば、接着用プライマー層等を設けることができる。上記のプライマー層を構成する材料としては、例えば、防汚層中の光触媒粉末または光触媒ゾルの光活性等によって分解されない無機系のプライマー層を構成する材料を使用することができ、具体的には、有機チタン化合物として代表的なテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラステアシルチタネート等のアルキルチタネートやチタンキレート等の加水分解による生成物等を使用することができ、その他、無機ポリシラザン（ペルヒドロポリシラザラン）等も使用することができる。本発明において、特に、加水分解の速度が極めて早く、溶液を塗工後に分解できるテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネートが好ましい材料である。

【0027】次に、本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シート、太陽電池モジュール等を構成する紫外線吸収剤層について説明すると、かかる紫外線吸収剤層としては、例えば、紫外線吸収剤の1種ないし2種以上に、ビヒクルとしての結合剤の1種ないし2種以上を添加し、更に、必要ならば、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、強化剤、補強剤、帯電防止剤、難燃剤、耐炎剤、発泡剤、防カビ剤、顔料、その他等の添加剤の1種ないし2種以上を太陽光の透過に影響しない範囲内で任意に添加し、更に、溶剤、希釈剤等で十分に混練して、例えば、溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等の組成物を調整し、次いで、該組成物を、例えば、フローティングナイフコート法、ナイフオーバーロールコート法、インバーティドナイフコート法、スクイーズロールコート法、リバースロールコート法、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスロールコート法、エアブレードコート法、エクストルージョンコート法、カーテンフローコート法、その他等のコーティング法、あるいは、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、転写印刷、その他等の印刷法を用いて、塗布ないし印刷するこ

とにより塗布膜を形成することができる。上記において、塗布膜の膜厚としては、0.1～10g/m<sup>2</sup>位（乾燥状態）、より好ましくは、1.0～5g/m<sup>2</sup>位が望ましい。

【0028】上記において、紫外線吸収剤としては、例えば、太陽光中の有害な紫外線を吸収し、分子内で無害な熱エネルギーへと変換し、高分子中の光劣化開始の活性種が励起されるのを防止するものであり、具体的には、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サルチレート系、アクリルニトリル系、金属錯塩系、ヒンダードアミン系、超微粒子酸化チタン（粒径、0.01～0.06μm）、超微粒子酸化亜鉛（粒径、0.01～0.04μm）等の無機系等の紫外線吸収剤の1種ないしそれ以上を使用することができる。上記の組成物において、紫外線吸収剤の含有量としては、約0.1～20重量%位が好ましい。また、上記において、上記の組成物には、例えば、高分子の光劣化、あるいは、熱劣化等を防止するものであり、具体的には、フェノール系、アミン系、硫黄系、りん酸系、その他等の酸化防止剤の1種ないしそれ以上を使用することが望ましいものである。更に、上記において、ビヒクルとしての結合剤としては、前述の防汚層を構成する際に例示した結合剤を同様に使用することができる。

【0029】次に、本発明において、太陽電池モジュールを構成する太陽電池モジュール用表面保護シートの下に積層する充填剤層について説明すると、かかる充填剤層としては、太陽光が入射し、これを透過して吸収することから透明性を有することが必要であり、また、表面保護シートとの接着性を有することも必要であり、更に、光起電力素子としての太陽電池素子の表面の平滑性を保持する機能を果たすために熱可塑性を有すること、更に、光起電力素子としての太陽電池素子の保護ということから、耐スクラッチ性、衝撃吸収性等に優れていることが必要である。具体的には、上記の充填剤層としては、例えば、フッ素系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸、または、メタクリル酸共重合体、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、その他等の樹脂の1種ないし2種以上の混合物を使用することができる。なお、本発明においては、上記の充填剤層を構成する樹脂には、耐熱性、耐光性、耐水性等の耐候性等を向上させるために、その透明性を損なわない範囲で、例えば、架橋剤、熱酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、光酸化防止剤、その他等の添加剤を任意に添加し、混合することができるものである。而して、本発明においては、太陽光の入射側の充

【0031】次に、本発明において、太陽電池モジュールを構成する光起電力素子の下に積層する充填剤層について説明すると、かかる充填剤層としては、上記の太陽電池モジュール用表面保護シートの下に積層する充填剤層と同様に、裏面保護シートとの接着性を有することも必要であり、更に、光起電力素子としての太陽電池素子の裏面の平滑性を保持する機能を果たすために熱可塑性を有すること、更には、光起電力素子としての太陽電池素子の保護と云いことから、耐スクラッチ性、衝撃吸収性等に優れていることが必要である。しかし、上記の太陽電池モジュールを構成する光起電力素子の下に積層する充填剤層としては、上記の太陽電池モジュール用表面保護シートの下に積層する充填剤層と異なり、必ずしも、透明性を有することを必要としないものである。具体的には、上記の充填剤層としては、前述の太陽電池モジュール用表面保護シートの下に積層する充填剤層と同様に、例えば、フッ素系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸、または、メタクリル酸共重合体、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、その他等の樹脂の1種ないし2種以上の混合物を使用することができる。なお、本発明においては、上記の充填剤層を構成する樹脂には、耐熱性、耐光性、耐水性等の耐候性等を向上させるために、その透明性を損なわない範囲で、例えば、架橋剤、熱酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、光酸化防止剤、その他等の添加剤を任意に添加し、混合することができるものである。なお、上記の充填剤層の厚さとしては、200～1000 $\mu$ m位、より好ましくは、350～600 $\mu$ m

【００３２】次に、本発明において、太陽電池モジュールを構成する裏面保護シート層について説明すると、かかる裏面保護シートとしては、絶縁性の樹脂のフィルムないしシートを使用することができ、更に、耐熱性、耐光性、耐水性等の耐候性を有し、物理的あるいは化学的強度性、強韌性等に優れ、更に、光起電力素子としての太陽電池素子の保護ということから、耐スクラッチ性、衝撃吸収性等に優れていることが必要である。上記の裏面保護シートとしては、具体的には、例えば、ポリアミド系樹脂（各種のナイロン）、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、その他等の各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。上記の樹脂のフィルムないしシートとしては、例えば、２軸延伸した樹脂のフィルムないしシートも使用することができる。また、上記の樹脂のフィルムないしシートにおいて、その膜厚としては、１２～２００μm位、より好ましくは、２５～１５０μm位が望ましい。

【0033】なお、本発明において、本発明にかかる太陽電池モジュールを製造する際には、その強度、耐候性、耐スクラッチ性、その他等の諸堅牢性を向上させるために、その他の素材、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体（ＡＳ系樹脂）、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体（ＡＢＳ系樹脂）、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルローズ、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 $\mu\text{m}$ から300 $\mu\text{m}$ 位の範囲から選択して使用することができる。更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

【0034】次に、本発明において、上記のような材料を使用して太陽電池モジュールを製造する方法について説明すると、かかる製造法としては、公知の方法、例えば、上記に挙げた本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートを使用し、これに、その一方の面を内側にし、順次に、充填剤層、光起電力素子としての太陽電池素子、充填剤層、および、裏面保護シート層等を積層し、更に、必要ならば、各層間に、その他の素材を任意に積層し、次いで、これらを、真空吸引等により一体化して加熱圧着するラミネーション法等の通常の成形法を利用して、上記の各層を一体成形体として加熱圧着成形して、太陽電池モジュールを製造することができる。上記において、必要ならば、各層間の接着性等を高めるために、(メタ)アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂、ビニル系樹脂、その他等の樹脂をビヒクルの主成分とする加熱溶融型接着剤、溶剤型接着剤、光硬化型接着剤、その他等を使用することができる。

#### 【0035】

【実施例】次に、本発明について実施例を挙げて更に具体的に説明する。

##### 実施例1

(1)．基材として、厚さ12 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これを巻き取り式真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、次いで、これをコーティングドラムの上に繰り出して、下記の条件で、アルミニウムを蒸着源に用い、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム(EB)加熱方式による反応真空蒸着法により、上記の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの易接着処理面に、膜厚300Åの酸化アルミニウムの蒸着薄膜を形成した。

##### (蒸着条件)

蒸着源：アルミニウム

真空チャンバー内の真空度：7.5 $\times 10^{-6}$ mba

蒸着チャンバー内の真空度：2.1 $\times 10^{-6}$ mba

EB出力：40KW

フィルム搬送速度：600m/分

次に、上記で膜厚300Åの酸化アルミニウムの蒸着薄膜を形成した後、その蒸着直後に、その酸化アルミニウムの蒸着薄膜面に、グロー放電プラズマ発生装置を使用し、プラズマ出力、1500W、酸素ガス(O<sub>2</sub>)：アルゴンガス(Ar)=19：1からなる混合ガスを使用し、混合ガス圧6 $\times 10^{-3}$ Torr、処理速度420m/minで酸素/アルゴン混合ガスプラズマ処理を行った。

(2)．次に、基材として、厚さ50 $\mu$ mのポリフッ化ビニル樹脂フィルム(PVF)を使用し、その一方の面に、低密度ポリエチレンを使用し、これを厚さ20 $\mu$ mに溶融押し出ししながら、上記の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸化アルミニウムの蒸着薄膜のプラズマ処理面を対向させて、上記のポリフッ化ビニ

ル樹脂フィルムと2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムとを押し出しラミネートして積層体を製造した。次に、上記で製造した積層体の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム面に、0.03 $\mu$ mの酸化チタン超微粒子5重量部とエチレン-ビニルアルコール共重合体液(固形分20%溶液)95重量部からなる紫外線吸収剤組成物をグラビアロールコート法を用いてコーティングし、膜厚0.5g/m<sup>2</sup>(乾燥状態)の紫外線吸収剤層を形成して、本発明にかかる表面保護シートを製造した。

(3)．次に、上記で製造した表面保護シートの紫外線吸収剤層面に、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ38 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(受光面)を、その太陽電池素子面を対向させ、アクリル系樹脂の接着剤層を介して積層して、本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。

(4)．なお、上記において、上記の基材としての厚さ50 $\mu$ mのポリフッ化ビニル樹脂フィルム(PVF)の代わりに、厚さ50 $\mu$ mのテトラフルオロエチレンとエチレンとのコポリマーからなるフッ素系樹脂シート(ETFE)を使用し、それ以外は、上記と全く同様にして、同様な本発明にかかる表面保護シート、および、太陽電池モジュールを製造することができた。

#### 【0036】実施例2

(1)．基材として、厚さ12 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記の条件で厚さ300Åの酸化珪素の蒸着薄膜を上記の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの易接着処理面に形成した。

##### (蒸着条件)

反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム=1：10：10(単位：slm)

真空チャンバー内の真空度：5.0 $\times 10^{-6}$ mba

蒸着チャンバー内の真空度：6.0 $\times 10^{-2}$ mba

冷却・電極ドラム供給電力：20kW

フィルムの搬送速度：80m/分

蒸着面：コロナ処理面

次に、上記で膜厚300Åの酸化珪素の蒸着薄膜を形成した後、その蒸着直後に、その酸化珪素の蒸着薄膜面に、出力、10kW、処理速度100m/minでコロナ放電処理を行って、蒸着薄膜面の表面張力を35dyneより60dyneに向上させた。

(2)．基材として、厚さ50 $\mu$ mのポリフッ化ビニル樹脂フィルム(PVF)を使用し、その一方の面に、低密度ポリエチレンを使用し、これを厚さ20 $\mu$ mに溶融押し出ししながら、上記の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸化珪素の蒸着薄膜のコロナ処理面を対向させて、上記のポリフッ化ビニル樹脂フィルムと

2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムとを押し出しラミネートして積層体を製造した。次に、上記で製造した積層体の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム面に、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤1重量部と熱硬化型アクリル系樹脂液（固形分20%溶液）99重量部からなる紫外線吸収剤組成物をグラビアロールコート法を用いてコーティングし、膜厚 $2.0\text{ g/m}^2$ （乾燥状態）の紫外線吸収剤層を形成して、本発明にかかる表面保護シートを製造した。

(3)．次に、上記で製造した表面保護シートの紫外線吸収剤層面に、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ $38\text{ }\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（受光面）を、その太陽電池素子面を対向させ、アクリル系樹脂の接着剤層を介して積層して、本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。

(4)．なお、上記において、上記の基材としての厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリフッ化ビニル樹脂フィルム（PVF）の代わりに、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のテトラフルオロエチレンとエチレンとのコポリマーからなるフッ素系樹脂シート（ETFE）を使用し、それ以外は、上記と全く同様にして、同様な本発明にかかる表面保護シート、および、太陽電池モジュールを製造することができた。

#### 【0037】実施例3

(1)．基材として、厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、上記の実施例2と同じ蒸着条件で厚さ $300\text{ }\text{\AA}$ の酸化珪素の蒸着薄膜を上記の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの易接着処理面形成した。次に、上記で形成した膜厚 $300\text{ }\text{\AA}$ の酸化珪素の蒸着薄膜に、上記の実施例2と全く同様にしてコロナ処理面を形成した。

(2)．次に、上記でコロナ処理を行った酸化珪素の蒸着薄膜を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これを巻き取り式真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、次いで、これをコーティングドラムの上に繰り出して、上記の実施例1と同じ蒸着条件で、アルミニウムを蒸着源に用い、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム（EB）加熱方式による反応真空蒸着法により、上記の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸化珪素の蒸着薄膜のコロナ処理面に、膜厚 $300\text{ }\text{\AA}$ の酸化アルミニウムの蒸着薄膜を形成した。次に、上記で形成した膜厚 $300\text{ }\text{\AA}$ の酸化アルミニウムの蒸着薄膜面に、上記の実施例1と全く同様にしてプラズマ処理面を形成した。

(3)．基材として、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリフッ化ビニル樹脂フィルム（PVF）を使用し、その一方の面に、低密度ポリエチレンを使用し、これを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ に熔融押し出ししながら、上記の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸化アルミニウムの蒸着薄膜のプラ

ズマ処理面を対向させて、上記のポリフッ化ビニル樹脂フィルムと2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムとを押し出しラミネートして積層体を製造した。更に、上記で製造した積層体を構成するポリフッ化ビニル樹脂フィルムの他方の面（最表面）に、粒径 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ の酸化チタン超微粒子10重量部とテトラエトキシシラン液90重量部（固形分20%）とからなる光触媒塗工液をグラビアロールコート法を用いて塗布し、膜厚 $1\text{ g/m}^2$ （乾燥状態）の防汚層を形成した。他方、上記で製造した積層体を構成する2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム面に、 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ の酸化チタン超微粒子5重量部とエチレン-ビニルアルコール共重合体液（固形分20%溶液）95重量部からなる紫外線吸収剤組成物をグラビアロールコート法を用いてコーティングし、膜厚 $0.5\text{ g/m}^2$ （乾燥状態）の紫外線吸収剤層を形成して、本発明にかかる表面保護シートを製造した。

(4)．次に、上記で製造した表面保護シートの紫外線吸収剤層面に、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ $38\text{ }\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（受光面）を、その太陽電池素子面を対向させ、アクリル系樹脂の接着剤層を介して積層して、本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。

(5)．なお、上記において、上記の基材としての厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリフッ化ビニル樹脂フィルム（PVF）の代わりに、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のテトラフルオロエチレンとエチレンとのコポリマーからなるフッ素系樹脂シート（ETFE）を使用し、それ以外は、上記と全く同様にして、同様な本発明にかかる表面保護シート、および、太陽電池モジュールを製造することができた。

#### 【0038】実施例4

上記の実施例1の(2)において、紫外線吸収剤層を形成した後、更に、積層体を構成するポリフッ化ビニル樹脂フィルムの他方の面（最表面）に、粒子径 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ の酸化チタン超微粒子10重量部とテトラエトキシシラン液（固形分15%）90重量部からなる光触媒組成物を使用し、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1.0\text{ g/m}^2$ （乾燥状態）塗布、乾燥して防汚層を形成して、本発明にかかる表面保護シートを製造した。それ以外は、上記の実施例1と全く同様にして、同様な太陽電池モジュールを製造した。

#### 【0039】実施例5

上記の実施例2の(2)において、紫外線吸収剤層を形成した後、更に、積層体を構成するポリフッ化ビニル樹脂フィルムの他方の面（最表面）に、粒子径 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ の酸化チタン超微粒子10重量部とテトラエトキシシラン液（固形分15%）90重量部からなる光触媒組成物を使用し、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1.0\text{ g/m}^2$ （乾燥状態）塗布、乾燥して防汚層を形

成して、本発明にかかる表面保護シートを製造した。それ以外は、上記の実施例2と全く同様にして、同様な太陽電池モジュールを製造した。

#### 【0040】実施例6

上記の実施例1の(2)において、積層体を形成した後、該積層体を構成するポリフッ化ビニル樹脂フィルム（他方の面（最表面）に、粒子径0.03 $\mu$ mの酸化チタン超微粒子10重量部とテトラエトキシシラン液（固形分15%）90重量部からなる光触媒組成物を使用し、グラビアロールコート法を用いて、膜厚1.0g/m<sup>2</sup>（乾燥状態）塗布、乾燥して防汚層を形成して、本発明にかかる表面保護シートを製造した（紫外線吸収剤層は、形成しなかった。）。それ以外は、上記の実施例1と全く同様にして、同様な太陽電池モジュールを製造した。

#### 【0041】比較例1

基材として、厚さ50 $\mu$ mのポリフッ化ビニル樹脂フィルム（PVF）を使用し、これを表面保護シートとし、その片面に、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ38 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（受光面）を、その太陽電池素子面を対向させ、アクリル系樹脂の接着剤層を介して積層して、太陽電池モジュールを製造した。

#### 【0042】比較例2

基材として、厚さ50 $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレン-エチレンコポリマーからなるフッ素系樹脂フィルム（ETFE）を使用し、これを表面保護シートとし、その片面に、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ38 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（受光面）を、その太陽電池素子面を対向させ、アクリル系樹脂の接着剤層を介して積層して、太陽電池モジュールを製造した。

#### 【0043】比較例3

基材として、厚さ50 $\mu$ mのポリフッ化ビニル樹脂フィルム（PVF）を使用し、その表裏両面に、上記の実施例3と同様にして、防汚層と紫外線吸収剤層を形成して表面保護シートとし、その片面に、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ38 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（受光面）を、その太陽電池素子面を対向させ、アクリル系樹脂の接着剤層を介して積層して、太陽電池モジュールを

製造した。

#### 【0044】比較例4

基材として、厚さ50 $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレン-エチレンコポリマーからなるフッ素系樹脂フィルム（ETFE）を使用し、その表裏両面に、上記の実施例3と同様にして、防汚層と紫外線吸収剤層とを形成して表面保護シートとし、その片面に、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ38 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（受光面）を、その太陽電池素子面を対向させ、アクリル系樹脂の接着剤層を介して積層して、太陽電池モジュールを製造した。

#### 【0045】実験例

上記の実施例1～6で製造した本発明にかかる表面保護シートと比較例1～4にかかる表面保護シートについて、全光線透過率を測定し、また、上記の実施例1～6で製造した太陽電池モジュールと比較例1～4で製造した太陽電池モジュールについて太陽電池モジュール評価試験を行った。

##### (1)．全光線透過率の測定

これは、基材シートを基準とし、実施例1～6で製造した本発明にかかる表面保護シートと比較例1～4にかかる表面保護シートについてカラーコンピュータにより全光線透過率（%）を測定した。

##### (2)．太陽電池モジュール評価試験

これは、JIS規格C8917-1989に基づいて、太陽電池モジュールの環境試験を行い、試験前後の光起電力の出力を測定して、比較評価した。

##### (3)．水蒸気透過度と酸素透過度の測定

水蒸気透過度は、実施例1～6で製造した本発明にかかる表面保護シートと比較例1～4にかかる表面保護シートについて、温度40℃、湿度90%RHの条件で、米国、モコン（MOCON）社製の測定機〔機種名、パーマトラン（PERMATRAN）〕にて測定し、更に、酸素透過度は、上記と同様の対象物について、温度23℃、湿度90%RHの条件で、米国、モコン（MOCON）社製の測定機〔機種名、オクストラン（OXTRAN）〕にて測定した。上記の測定結果について下記の表1に示す。

#### 【0046】

【表1】

	全光線透過率 (%)	水蒸気バリア性	酸素バリア性	出力低下 (%)
実施例1	92	0.8	1.2	3
実施例2	91	0.9	1.0	2
実施例3	90	0.6	0.8	1
実施例4	92	0.8	0.9	2
実施例5	93	1.0	0.9	2
実施例6	91	0.5	0.8	3
比較例1	93	26.3	27.7	15
比較例2	95	11.2	500以上	14
比較例3	91	27.5	26.0	16
比較例4	92	13.5	500以上	15

上記の表1において、水蒸気透過度は、 $[g/m^2/day \cdot 40^\circ C \cdot 100\%RH]$ の単位であり、また、酸素透過度は、 $[cc/m^2/day \cdot 23^\circ C \cdot 90\%RH]$ の単位である。

【0047】上記の表1に示す測定結果より明らかなように、実施例1～6にかかる表面保護シートは、全光線透過率が高く、また、水蒸気バリア性、酸素バリア性に優れていた。また、実施例1～6にかかる表面保護シートを使用した太陽電池モジュールは、その出力低下率も低いものであった。これに対し、比較例1～4にかかる表面保護シートは、全光線透過率が高いものの、水蒸気バリア性、酸素バリア性に劣り、そのため、これを使用した太陽電池モジュールは、その出力低下率が高いという問題点があった。

【0048】

【発明の効果】以上の説明で明らかなよう、本発明は、太陽電池モジュールを構成する表面保護シート層として使用されているガラス板の特性、光触媒粉末、紫外線吸収剤等に着目し、まず、フッ素系樹脂シートを基材シートとして使用し、他方、その片面に、酸化珪素、あるいは、酸化アルミニウム等の透明な、ガラス質からなる無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムを使用し、而して、上記のフッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとを積層し、更に、該フッ素系樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂フィルムとからなる積層体のいずれかの一の面および/また

は両面に、光触媒粉末を含む組成物による塗布膜からなる防汚層および/または紫外線吸収剤を含む組成物による塗布膜からなる紫外線吸収剤層を設けて太陽電池モジュール用表面保護シートを製造し、これを表面保護シート層とし、その防汚層を最表面とし、その他方の面に、充填剤層、光起電力素子としての太陽電池素子、充填剤層、および、裏面保護シート層等を順次に積層し、次いで、これらを一体的に真空吸引して加熱圧着するラミネーション法等を利用して太陽電池モジュールを製造したところ、水分、酸素等の侵入を防止する防湿性を著しく向上させ、更に、耐光性、耐熱性、耐水性等の諸堅牢性についても、その長期的な性能劣化を最小限に抑え、保護能力性に優れ、また、ゴミ等が蓄積してその表面を汚染する汚染性等を防止し、より低コストで安全な太陽電池モジュール用表面保護シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールを製造し得ることができるといものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートについてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

【図2】本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートについてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

【図3】本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートについてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

面図である。

【図4】本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートについてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

【図5】図1に示す本発明にかかる太陽電池モジュール用表面保護シートを使用して製造した太陽電池モジュールについてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

【図6】物理気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜を形成する方法についてその概要を示す巻き取り式真空蒸着装置の概略的構成図である。

【図7】化学気相成長法による無機酸化物の蒸着薄膜を形成する方法についてその概要を示す低温プラズマ化学気相成長装置の概略的構成図である。

【符号の説明】

A 太陽電池モジュール用表面保護シート

A<sub>1</sub> 太陽電池モジュール用表面保護シート

\*

\* A<sub>2</sub> 太陽電池モジュール用表面保護シート

A<sub>1</sub> 太陽電池モジュール用表面保護シート

1 フッ素系樹脂シート

2 無機酸化物の蒸着薄膜

2a 無機酸化物の蒸着薄膜

2b 無機酸化物の蒸着薄膜

3 樹脂フィルム

4 積層体

5 防汚層

10 6 紫外線吸収剤層

7 多層膜

T 太陽電池モジュール

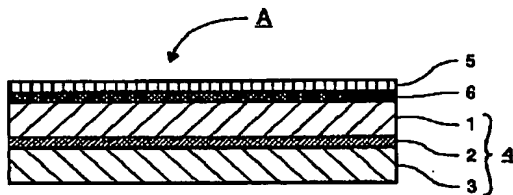
11 充填剤層

12 太陽電池素子

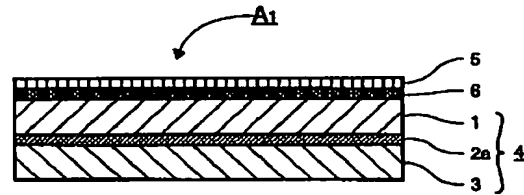
13 充填剤層

14 裏面保護シート

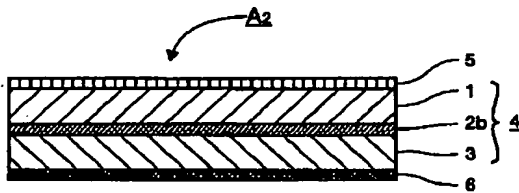
【図1】



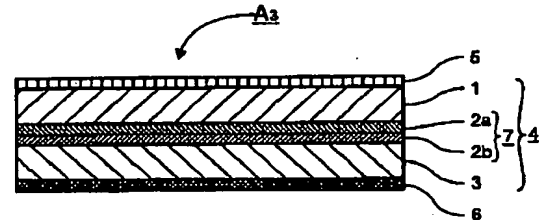
【図2】



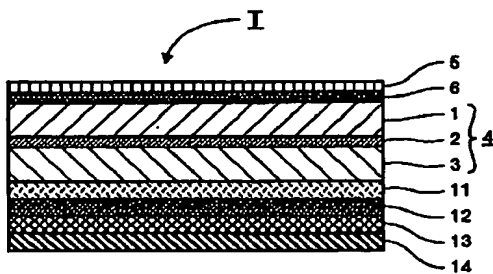
【図3】



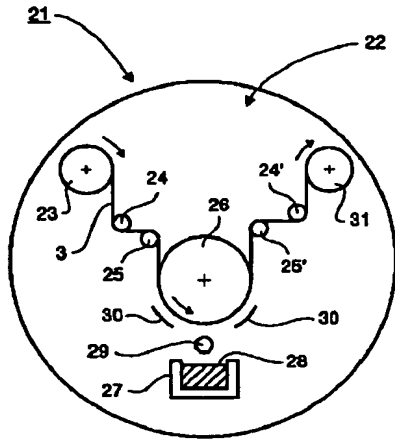
【図4】



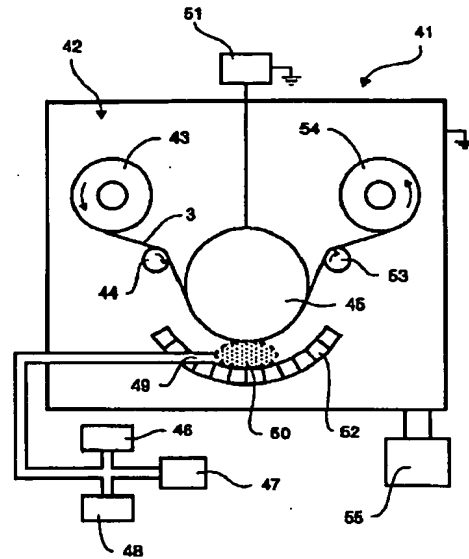
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

N

16/40

16/40

// H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P

(72)発明者 山本 浩

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 今野 克俊

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AA17B AA19 AA21D AA21H  
AK01C AK04A AK04J AK06  
AK07C AK17A AK18A AK18J  
AK41C AK42 AK46C AK69  
AL01A AR00D AR00E BA04  
BA05 BA07 BA10A BA10C  
BA10D BA10E BA13 CA07E  
DE01D DE01H EH46D EH46E  
EH66B EJ38C GB41 JB07  
JD03 JD04 JD09E JJ03  
JL06D JL08D JL08H JL09  
JM01D JM02B JN01A YY00A  
4K029 AA11 AA25 BA43 BA44 BA46  
BB02 BD00 BD01 CA02 DB03  
DB21 GA02 JA10 KA03  
4K030 AA06 AA09 AA14 AA16 BA42  
BA43 BA44 BB13 CA07 CA12  
DA02 DA08 FA03 GA14 HA03  
LA11 LA16  
5F051 AA05 EA18 GA05 GA06  
5H032 AA00 AS16 CC14 EE02 EE05  
EE13